

28. 5. 2004

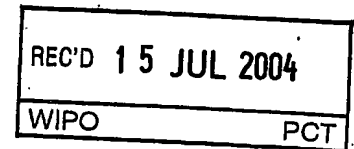
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 7 月 8 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 9 3 3 2 1
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 9 3 3 2 1]



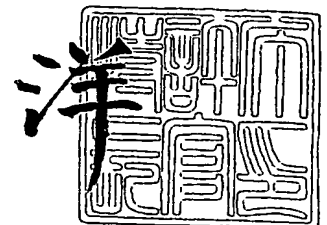
出 願 人
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 KEN-4238

【提出日】 平成15年 7月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F283/12
C08L 51/04

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1 - 8 鐘淵化学工業株式会社
社 高砂工業所内

【氏名】 柴田 高男

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 1 - 1 鐘淵化学工業株式会社
大阪工場内

【氏名】 高木 彰

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム変性スチレン系樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オルガノシロキサン 99.9～99.6重量%およびグラフト交叉剤 0.1～0.4重量%を重合してなるポリオルガノシロキサン (A) 72.5～87.5重量部の存在下に、ビニル系単量体 (B) 27.5～12.5重量部 ((A) および (B) を合わせて 100重量部) を重合して得られるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (C)。

【請求項2】 請求項1に記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (C) 0.1～3重量%およびゴム変性スチレン系樹脂 (D) 99.9～97重量%からなることを特徴とするゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1に記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (C) 0.1～0.9重量%およびゴム変性スチレン系樹脂 (D) 99.9～99.1重量%からなることを特徴とするゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【請求項4】 ビニル系単量体 (B) が芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、カルボキシル基含有ビニル系単量体およびマレイミド系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項2または3に記載のゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、粉体特性に優れ、かつゴム変性スチレン系樹脂の耐衝撃性を大きく向上させるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体、および該共重合体を少量配合するゴム変性スチレン系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ゴム変性スチレン系樹脂、特にABS樹脂は、その優れた体衝撃性、耐熱性、剛性、加工性などを有するため、各種雑貨、自動車の内外装材、ジャー炊飯器、電子レンジなどの家電製品のハウジング、部品、電話機、ファクシミリなどの○

A機器のハウジング、部品などに広く使用されている。

【0003】

近年、ABS樹脂の欠点である耐候性を改良するために、ABS樹脂のゴム成分を、光および熱に対し不安定な二重結合を有するブタジエン系ゴムから二重結合をほとんど有さないアクリル系ゴムに変えたAAS樹脂が開発されている。しかし、アクリル系ゴムは、ブタジエン系ゴムに比べて耐衝撃性が発現しにくいという問題がある。

【0004】

AAS樹脂の耐衝撃性を改良する方法として、有機系シリコンオイルを添加する方法（特許文献1参照）が提案されている。

【0005】

しかしながら、シリコンオイルを添加する従来の方法では、シリコンオイルの添加量が多い場合、成形品表面の不具合を生じさせるという問題点を有していた。

【0006】

また、ゴム変性スチレン系樹脂の二次加工性を改良する方法として、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を添加する方法（特許文献2参照）が提案されている。しかしながら、該ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体においてポリオルガノシロキサン量が多い場合、得られるグラフト共重合体をパウダー状態で得ることが困難であり、更に樹脂に添加した場合、外観不良や耐衝撃性が低下するという問題を有していた。

【0007】

【特許文献1】

特開2001-31830号公報

【0008】

【特許文献2】

特開平7-331025号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、シリコンオイルを用いた場合、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を用いた場合の前記のごとき問題を解消し、耐衝撃性および引張強度に優れたゴム変性スチレン系樹脂組成物を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

特定組成のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体が粉体特性に優れ、かつゴム変性スチレン系樹脂に少量配合した際に耐衝撃性を大きく向上させることを見出し、本発明に至った。

【0011】

すなわち、本発明は、

オルガノシロキサン 99.9～99.6重量%およびグラフト交叉剤 0.1～0.4重量%を重合してなるポリオルガノシロキサン (A) 72.5～87.5重量部の存在下に、ビニル系単量体 (B) 27.5～12.5重量部 ((A) および (B) を合わせて 100重量部) を重合して得られるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (C) (請求項 1)、

請求項 1 に記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (C) 0.1～3重量%およびゴム変性スチレン系樹脂 (D) 99.9～99.7重量%からなることを特徴とするゴム変性スチレン系樹脂組成物 (請求項 2)、

請求項 1 に記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (C) 0.1～0.9重量%およびゴム変性スチレン系樹脂 (D) 99.9～99.1重量%からなることを特徴とするゴム変性スチレン系樹脂組成物 (請求項 3)、およびビニル系単量体 (B) が芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、カルボキシル基含有ビニル系単量体およびマレイミド系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の単量体である請求項 2 または 3 に記載のゴム変性スチレン系樹脂組成物。 (請求項 4) に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (C) は、ポリオルガノシロキサン (A) 72.5～87.5重量部の存在下に、ビニル系単量体 (B

27. 5～12. 5重量部（（A）および（B）を合わせて100重量部）を重合して得られるものである。

【0013】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（C）におけるポリオルガノシロキサン（A）は、オルガノシロキサンを重合することにより得ることができる。

【0014】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（C）におけるオルガノシロキサン（A）は、一般式 $R_mSiO_{(4-m)/2}$ （式中、Rは置換または非置換の1価の炭化水素基であり、mは0～3の整数を示す）で表される構造単位を有するものであり、直鎖状、分岐状または環状構造を有するが、好ましくは環状構造を有するオリガノシロキサンである。このオルガノシロキサンの有する置換または非置換の1価の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基およびそれらをシアノ基などで置換した置換炭化水素基などをあげることができる。

【0015】

オルガノシロキサンの具体例としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン（D3）、オクタメチルシクロテトラシロキサン（D4）、デカチルシクロペンタシロキサン（D5）、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン（D6）、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサンなどの環状化合物のほかに、直鎖状にあるいは分岐状のオルガノシロキサンをあげることができる。これらオルガノシロキサンは、単独でも、あるいは2種以上を併用することができる。

【0016】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（C）におけるポリオルガノシロキサン（A）の重合ではグラフト交叉剤を使用し、必要によって架橋剤を使用することもできる。

【0017】

本発明に用いるグラフト交叉剤としては、例えばp-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルエチルジメトキシシラン、2-（p-ビニ

ルフェニル) エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ) プロピルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、テトラビニルテトラメチルシクロシロキサン、アリルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等があげられ、耐衝撃性の観点からγ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランが好ましい。

【0018】

前記グラフト交叉剤の使用量は、オルガノシロキサンとグラフト交叉剤の合計を100重量%として0.1~0.4重量%であり、好ましくは0.1~0.35重量%であり、さらに好ましくは0.15~0.3重量%である。グラフト交叉剤の使用量が0.1重量%未満ではポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(C)をパウダー状態で得ることが困難となる傾向にあり、グラフト交叉剤の使用量が0.4重量%を超えると最終成形体の耐衝撃性が低下する傾向がある。

【0019】

本発明に用いる架橋剤としては、例えばメチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシランなどの3官能性架橋剤、テトラエトキシシラン、1,3-ビス[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1,4-ビス[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1-[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]-3-[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1-[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]-4-[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼンなどの4官能性架橋剤をあげることができる。これら架橋剤は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0020】

前記架橋剤の添加量は、ポリオルガノシロキサン(A)に対して10重量%以下、好ましくは3重量%以下を使用する。10重量%を超えると、ポリオルガノシロキサン(A)の柔軟性が損なわれるため、最終成形体の耐衝撃性改良効果が

低下する傾向がある。

【0021】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (C) におけるポリオルガノシロキサン (A) の体積平均粒子径は、好ましくは $0.008 \sim 0.6 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.01 \sim 0.3 \mu\text{m}$ である。体積平均粒子径が $0.008 \mu\text{m}$ 未満のものを安定的に得ることは難しく、 $0.6 \mu\text{m}$ を超えると最終成形体の耐衝撃性改良効果が低くなる傾向がある。

【0022】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (C) におけるポリオルガノシロキサン (A) 量は $72.5 \sim 87.5$ 重量部であり、好ましくは $74 \sim 86$ 重量部であり、更に好ましくは $75 \sim 85$ 重量部である。ポリオルガノシロキサン (A) 量が 72.5 重量部未満では、最終成形体の耐衝撃性改良効果が低下する傾向にあり、 87.5 重量部を超えると、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (C) をパウダー状態で得ることが困難となる傾向がある。

【0023】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (C) におけるポリオルガノシロキサン (A) は、米国特許第 2891920 号、同第 3294725 号明細書などに記載されている方法、すなわちオルガノシロキサンとグラフト交叉剤を、アルキルベンゼンスルホン酸などの乳化剤の存在下で、例えばホモジナイザー等の高速攪拌機を用いた高速せん断により水中に乳化分散した後、乳化重合する方法により、製造することが好ましい。アルキルベンゼンスルホン酸は、ポリオルガノシロキサンの乳化剤として作用すると共に、重合開始剤ともなるので好適である。この乳化剤の使用量は、オルガノシロキサンおよびグラフト交叉剤の合計量に対して、通常 $0.1 \sim 5$ 重量%、好ましくは $0.3 \sim 3$ 重量%である。また、重合温度は、通常 $5 \sim 100^\circ\text{C}$ である。

【0024】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (C) におけるビニル系単量体 (B) は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (C) とゴム変性スチレン系樹脂 (D) との相溶性を確保して、ゴム変性スチレン系樹脂 (D)

）にポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（C）を均一に分散させるために使用される成分である。

【0025】

ビニル系単量体（B）の具体的な例としては、（i）スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-ブチルスチレン、クロルスチレン、ブロムスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、（ii）アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、（iii）アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどの（メタ）アクリル酸エステル系単量体、（iv）イタコン酸、（メタ）アクリル酸、フマル酸、マレイン酸などのカルボキシル基含有ビニル系単量体、（v）マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-（p-メチルフェニル）マレイミドなどのマレイミド系単量体などがあげられる。これらは、単独で用いてもよく2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0026】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（C）におけるビニル系単量体（B）量は12.5～27.5重量部であり、好ましくは14～26重量部であり、更に好ましくは15～25重量部である。ビニル系単量体（B）量が12.5重量部未満では、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（C）をパウダー状態で得ることが困難になる傾向にあり、27.5重量部を超えると、最終成形体の耐衝撃性改良効果が低下する傾向がある。

【0027】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（C）における、ポリオルガノシロキサン（A）存在下でのビニル系単量体（B）のグラフト重合は、通常の乳化重合によって得ることができる。

【0028】



乳化重合によって得られたグラフト共重合体 (C) ラテックスからポリマーを分離する方法としては、例えばラテックスに (i) 塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩、(ii) 塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのアルカリ金属塩、(iii) 塩酸、硫酸、リン酸、酢酸などの無機酸および (iv) 有機酸を添加することによりラテックスを凝固させた後、脱水乾燥する方法があげられる。また、凍結凝固法、スプレー乾燥法も使用することもできる。

【0029】

得られたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (C) は、ゴム変性スチレン系樹脂 (D) に配合され、樹脂組成物に優れた耐衝撃性を付与する。

【0030】

前記ゴム変性スチレン系樹脂 (D) としては、耐衝撃性ポリスチレン (HIPS)、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体からなるABS樹脂、前記ABS樹脂のスチレンの一部または大部分を α -メチルスチレンまたはマレイミドなどに置き換えた耐熱ABS樹脂、前記ブタジエンをエチレン-プロピレン系ゴムやポリブチルアクリレートなどに置き換えた(耐熱)AES樹脂または(耐熱)AAS樹脂などがあげられる。これらのゴム変性スチレン系樹脂は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。さらに、前記ゴム変性スチレン系樹脂に、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートなどの1種または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0031】

ゴム変性スチレン系樹脂 (D) に対する前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (C) の配合量としては、耐衝撃性、加工性の点からゴム変性スチレン系樹脂 (D) 99.9~97重量%に対しポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (C) 0.1~3重量%を、更には (D) 99.9~99.1重量部に対し (C) 0.1~0.9重量%を配合することが好ましい。ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (C) の配合量が0.1重量%未満では最終成形体の耐衝撃性改良効果が低下する傾向があり、3重量%を超えると加工性が低

下する（成形品の表面に黒筋が発生する等の不具合が発生する）傾向がある。

【0032】

ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（C）およびゴム変性スチレン系樹脂（D）との混合は、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどで混合した後、ロール、単軸押出機、2軸押出機、ニーダーなどの熔融混練機で混練することにより行うことができる。

【0033】

この際、通常使用される配合剤、すなわち顔料、着色剤、熱安定剤、酸化防止剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤などを配合することができる。

【0034】

樹脂組成物の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、すなわち、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などを適用することができる。

【0035】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定するものではない。

【0036】

なお、実施例および比較例における評価方法を以下にまとめて示す。

【0037】

〔重合転化率〕

製造例1に記載の方法により得られたラテックスを120℃の熱風乾燥機で1時間乾燥して固形成分量を求めて、 $100 \times \text{固形成分量} / \text{仕込み単量体量} (\%)$ で算出した。

【0038】

〔体積平均粒子径〕

製造例1に記載の方法により得られたポリオルガノシロキサン粒子の体積平均粒子径をラテックスの状態で測定した。測定装置として、LEED&NORTH

RUP INSTRUMENTS社のMICROTRAC UPAを用いて、光散乱法により体積平均粒子径(μm)を測定した。

【0039】

〔粉体特性〕

製造例1に記載の方法により得られたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体ラテックスを凝固、脱水、乾燥した後のパウダー状態を、下記基準で評価した。

- ◎：パウダー表面に粘着感がなく、良好なパウダーが得られた。
- ：パウダー表面に粘着感があるものの、パウダーが得られた。
- ×：大きな塊となり、パウダーが得られなかった。

【0040】

〔耐衝撃性〕

製造例1に記載の方法により得られたペレット状の樹脂組成物を、射出成形機（（株）ファナック製、FAS-75D）を用いてシリンダー設定温度240℃にて、1/4インチバー形状（127×12.7×厚み6.35mm）の試験片を作製した。該試験片をASTM D-256に準じて、23℃にてノッチ付きIZOD衝撃強度（単位：J/m）を測定した。

【0041】

〔引張り強度〕

製造例1に記載の方法により得られたペレット状の樹脂組成物を、射出成形機（（株）ファナック製、FAS-75D）を用いてシリンダー設定温度240℃にてASTM D-638記載のASTM-1号ダンベル（厚み3mm）の試験片を作製した。該試験片を、ASTM D-638に準じて、23℃にてオートグラフ（島津製作所製、DSS-2000）を用いて引張速度10mm/秒で引張強度（単位：MPa）を測定した。

【0042】

〔成形加工性〕

製造例1に記載の方法により得られたペレット状の樹脂組成物を、射出成形機（（株）ファナック製、FAS-100B）を用いてシリンダー設定温度240

℃にて平板(100×150mm、厚さ2mm)を20枚連続成形し、成形品の表面を目視にて下記基準で評価した。

○: 20枚中すべてに表面不具合(黒スジの発生)が観察されない。

×: 黒いスジ状の表面不具合が1枚以上観察された。

【0043】

(A) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の製造

(製造例1) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(C-1)の製造
攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた反応器に、純水300重量部、オクタメチルシクロテトラシロキサン99.8重量部、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン0.2部およびドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ2.0重量部(固形分)の成分からなる混合物をホモミキサー(TOKUSHU KIKAKO GYO製モデルM)で7000rpmで5分間攪拌してエマルジョンを調製したものを一括投入した。

次に、ドデシルベンゼンスルホン酸1.5重量部を10重量%水溶液として添加し、攪拌しながら窒素気流下で80℃まで昇温した。80℃で10時間攪拌を続けた後、23℃に冷却して20時間放置した。その後、水酸化ナトリウム水溶液を添加して、得られたラテックスのpHを6.5に調節して重合を終了し、ポリオルガノシロキサン(A-1)ラテックスを得た。得られたポリオルガノシロキサン(A-1)ラテックスの体積平均粒子径は、0.14μmであった。

続いて、攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた反応器に、純水250重量部、および上記ポリオルガノシロキサン(A-1)ラテックス85重量部(固形分)を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で60℃まで昇温した。60℃到達後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.2重量部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム0.01重量部および硫酸第一鉄(七水塩)0.0025重量部を加えた後、アクリロニトリル3.8重量部、スチレン11.2重量部およびクメンハイドロパーオキサイド0.02重量部の混合物を1.5時間かけて滴下追加し、追加終了後2時間攪拌を続けてグラフト共重合体(C-1)ラテックスを得た。重合転化率は99%であった。

得られたラテックスに対して、塩化カルシウム4重量部を5重量%水溶液として

添加し、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを95℃まで加熱した後、50℃まで冷却して脱水後、乾燥させてパウダー状のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(C-1)を得た。

【0044】

(製造例2~9) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(C-2~9)

表1に示したように、ポリオルガノシロキサン製造時のオルガノシロキサンおよび3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン組成比以外は、製造例1と同様にしてポリオルガノシロキサンラテックス(A-2)~(A-6)を得た。

表2に示したように、ポリオルガノシロキサン(A)ラテックスおよびビニル系単量体(B)組成比を変更した以外は、製造例1と同様にしてパウダー状のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(C-2)~(C-9)を得た。

【0045】

(製造例10) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(C-10)

表1に示したように、ポリオルガノシロキサン製造時のグラフト交叉剤を3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシランから3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランに変更した以外は、製造例1と同様にしてポリオルガノシロキサンラテックス(A-7)を得た。

表2に示したように、得られたポリオルガノシロキサンラテックス(A-7)を用いた以外は、製造例1と同様にしてパウダー状のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(C-10)を得た。

【0046】

ポリオルガノシロキサン(A-1)~(A-7)の重合組成および体積平均粒子径を表1に示す。

【0047】

【表 1】

ポリオルガノシロキサン重合組成		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
オルガノシロキサン		99.8	99.85	99.7	100	99.5	98.5	99.8
グラフト 交叉剤	3-メルカプトプロピル ジメチルシラン	0.2	0.15	0.3	0	0.5	1.5	
	3-メタクリロキシプロピル ジメチルシラン							0.2
体積平均粒子径 (μm)		0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.15

【0048】

ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (C-1) ~ (C-10) の単
量体組成、重合転化率および得られたパウダー状態を表 2 に示す。

【0049】

【表2】

グラフト共重合体(C)の重合組成	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10
(A) ポリオルガノ シロキサン	85.0	75.0	80.0	85.0	85.0	35.0		70.0	90.0	92.0
(B) ビニル系 単量体	3.8	6.3	5.0	3.8	3.8	16.3	7.5	2.5	2.0	3.8
	11.2	18.7	15.0	11.2	11.2	48.7	22.5	7.5	6.0	11.2
	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.07	0.03	0.01	0.01	0.02
重合転化率 (%)	99	99	99	99	99	99	99	98	99	99
バクター特性	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	×	×	◎

【0050】

(B) ゴム変性スチレン系樹脂の製造

(製造例 11) ゴム変性スチレン系樹脂 (D-1)

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた反応器に、純水 200 重量部、パルミチン酸ナトリウム 0.7 重量部 (固形分) を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で 45℃まで昇温し、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.3 重量部、エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム 0.01 重量部および硫酸第一鉄 (七水塩) 0.0025 重量部を加えた。1 段目の単量体としてブチルアクリレート 75 重量部、トリアリルシアヌレート 0.3 重量部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.037 重量部の混合物を 6 時間かけて連続滴下追加し、追加終了後、45℃で 1 時間攪拌した。この際、滴下開始後 1.5 時間目および 3 時間目にそれぞれパルミチン酸ナトリウム 0.25 重量部 (固形分) を添加した。続いて、2 段目の単量体としてブチルアクリレート 25 重量部、トリアリルシアヌレート 0.4 重量部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.013 重量部の混合物を 3 時間かけて連続滴下追加し、追加終了後、45℃で 1 時間攪拌し、重合を終了した。重合転化率は 99%であった。得られたアクリル系ゴム重合体のラテックスの体積平均粒子径は 0.092 μm であった。続いて、攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた反応器に、純水 250 重量部、および上記アクリル系ゴム重合体ラテックス 50 重量部 (固形分) を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で 65℃まで昇温し、パルミチン酸ナトリウム 0.3 重量部 (固形分)、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.2 重量部、エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム 0.01 重量部および硫酸第一鉄 (七水塩) 0.0025 重量部を加えた後、アクリロニトリル 12 重量部、スチレン 38 重量部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.3 重量部の混合物を 5 時間かけて連続滴下追加し、追加終了後、65℃で 2 時間攪拌し、重合を終了し、アクリル系ゴム含有グラフト共重合体 (d-1) のラテックスを得た。重合転化率は 98%であった。

【0051】

他方、攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた反応器に、純水 250 重量部およびパルミチン酸ナトリウム 0.5 重量部 (固形分) を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で 70℃まで昇温した。70℃到達後、

ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.4 重量部、エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム 0.01 重量部、硫酸第一鉄（七水塩） 0.0025 重量部を加えた後、アクリロニトリル 28 重量部、スチレン 72 重量部、クメンハイドロパーオキサイド 0.2 重量部および t-ブチルメルカプタン 0.3 重量部の混合物を 8 時間かけて連続滴下追加した。この際、滴下開始後 1.5 時間目と 3 時間目にそれぞれパルミチン酸ナトリウム 0.5 重量部（固形分）を添加した。追加終了後、70℃で 2 時間攪拌し、重合を終了し重合体（d-2）のラテックスを得た。重合転化率は 98%であった。

【0052】

得られたアクリル系ゴム含有グラフト共重合体（d-1）ラテックスと重合体（d-2）ラテックスを 60:40 の割合で混合した後、塩化カルシウム 3 重量部を 5 重量%水溶液として添加し、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを 95℃まで加熱した後、50℃まで冷却して脱水後、乾燥させてパウダー状のゴム変性スチレン系樹脂（D-1）を得た。

【0053】

（製造例 12）ゴム変性スチレン系樹脂（D-2）

100L 耐圧重合機に純水 200 重量部を仕込み、重合機内を脱気し、窒素置換した後、ブタジエン 100 重量部、ロジン酸カリウム 0.3 重量部、ロジン酸ナトリウム 0.1 重量部、炭酸ナトリウム 0.05 重量部および過硫酸カリウム 0.2 重量部を仕込んだ。60℃まで昇温して重合を開始し、30 時間かけて重合を終了させた。得られたジエン系ゴム重合体ラテックスの体積平均粒子径は 0.23 μm であり、重合転化率は 95%であった。

続いて、攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた反応器に、純水 250 重量部、および上記ジエン系ゴム重合体ラテックス 70 重量部（固形分）を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で 65℃まで昇温し、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.2 重量部、エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム 0.01 重量部および硫酸第一鉄（七水塩） 0.0025 重量部を加えた後、アクリロニトリル 8 重量部、スチレン 22 重量部、クメンハイドロパーオキサイド 0.3 重量部の混合物を 5 時間かけて連続滴下追加し、追加終了後

、65℃で2時間攪拌し、重合を終了しジエン系ゴム含有グラフト共重合体(d-3)のラテックスを得た。重合転化率は98%であった。

【0054】

得られたジエン系ゴム含有グラフト共重合体(d-3)ラテックスと製造例1で得られた重合体(d-2)ラテックスを20:80の割合で混合し、フェノール系抗酸化剤(旭電化工業(株)製AO-50)0.5重量部を加えた後、塩化カルシウム3重量部を5重量%水溶液として添加し、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを95℃まで加熱した後、50℃まで冷却して脱水後、乾燥させてパウダー状のゴム変性スチレン系樹脂(D-2)を得た。

【0055】

(実施例1)

ゴム変性スチレン系樹脂(D-1)99.7部、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(C-1)0.3部、エチレンビスステアリルアミド1部およびフェノール系抗酸化剤(旭電化工業(株)製、AO-20)0.2重量部を配合し、ヘンシェルミキサー(カワタ(株)製、SMV-20)で5分間攪拌してブレンドした。さらに、ベント式単軸押出機((株)タバタ製、HV-40-28)を用いて、シリンダー設定温度230℃にて熔融混練して、樹脂組成物のペレットを製造した。得られたペレットを、射出成形機((株)ファナック製、FAS-75D)を用いて、シリンダー設定温度240℃にて必要な試験片を射出成形して作製し、物性評価を行った。その評価結果を表3に示す。

【0056】

(実施例2~6)

表3に示したように、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体およびゴム変性スチレン系樹脂の組成比を変更した以外は、実施例1と同様にペレットを製造し、その後、射出成形を行って試験片を作製し物性評価を行った。その評価結果を表3に示す。

【0057】

【表3】

樹脂組成物	ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体	実施例					
		1	2	3	4	5	6
		99.7	99.7	99.7	99.7	97.5	99.7
ゴム変性 スチレン系樹脂	D-1						
	D-2						
	C-1	0.3				2.5	0.3
	C-2		0.3				
	C-3			0.3			
	C-4						
	C-5						
	C-6						
	C-7						
	C-8						
シリコーンオイル	C-9						
	C-10				0.3		
SH-200							
IZOD衝撃強度 (J/m)		350	360	340	335	375	380
引張強度 (MPa)		33	33	33	33	31	48
成形加工性		○	○	○	○	○	○

【0058】

(比較例1～8)

表4に示したように、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体およびゴム変性スチレン系樹脂の組成比を変更した以外は、実施例1と同様にペレットを製造し、その後、射出成形を行って試験片を作製し物性評価を行った。その評価結果を表4に示す。

【0059】

【表 4】

樹脂組成物	比較例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		100	100	96.0	99.7	99.7	99.7	99.7	99.7	99.7	99.2
ポリオルガシロキサン 含有 グラフト共重合体	ゴム変性 スチレン系樹脂	D-1	D-2	4.0							
		C-1									
		C-2									
		C-3									
		C-4			0.3						
		C-5			0.3						
		C-6				0.3					
		C-7					0.3				
		C-8						0.3			
		C-9									
		C-10									
シリコーンオイル SH-200										0.3	0.8
IZOD衝撃強度 (J/m)		130	160	380	200	250	150	250	320	200	300
引張強度 (MPa)		33	48	29	30	32	33	33	33	33	32
成形加工性		○	○	×	○	○	○	○	○	○	×

【0060】

(比較例 9)

表4に示したように、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(D-1)の代替としてシリコンオイル(東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製、SH-200(粘度10000cST))を使用した以外は、実施例1と同様にペレットを製造し、射出成形を行って試験片を作製し、物性評価を行った。その評価結果を表4に示す。

【0061】

(比較例10)

樹脂組成比率をゴム変性スチレン系樹脂(E-1)99.2部、シリコンオイル0.8部の変更した以外は、比較例9と同様にしてペレットを製造し、射出成形を行って試験片を作製し、物性評価を行った。その結果を表4に示す。

【0062】

【発明の効果】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体は、粉体特性に優れ、ゴム変性スチレン系樹脂に該共重合体を少量配合した樹脂組成物より得られた成形品は耐衝撃性、引張強度および成形加工性に優れる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 粉体特性に優れ、その少量配合によりゴム変性スチレン系樹脂の耐衝撃性、引張強度および成形加工性に優れるゴム変性スチレン系樹脂組成物を提供するポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を提供する。

【解決手段】 オルガノシロキサン 99.9～99.6重量%およびグラフト交叉剤 0.1～0.4重量%を重合してなるポリオルガノシロキサン (A) 72.5～87.5重量部の存在下に、ビニル系単量体 (B) 27.5～12.5重量部を重合して得られるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (C) は、上記課題を解決できる。

【選択図】 なし

特願 2003-193321

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏名

鐘淵化学工業株式会社